

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Р. М. КЕССЕНИХ, А. В. ПЕТРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники)

Основные тепловые свойства полимеров, применяющихся в электро- и радиоконструкциях, имеют такое же важное значение, как и диэлектрические свойства. Исследование тепловых характеристик связано с целым рядом специфических особенностей. Одной из этих особенностей является релаксационный характер реакции аморфных полимеров на внешние воздействия и поэтому многие свойства полимеров зависят от времени. При прохождении полимера через область стеклования его свойства изменяются непрерывно, причем температура стеклования (T_c) может оказаться либо завышенной (большие скорости), либо заниженной (малые скорости).

Время установления равновесной структуры увеличивается с понижением температуры по экспоненциальному закону

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{RT}} \quad (1)$$

Поэтому при экспериментальном исследовании температур стеклования нужно выбирать разумные скорости охлаждения (нагрева). Как легко видеть из (1), экспоненциальная зависимость времени релаксации (τ) от температуры обуславливает сдвиг T_c только на несколько градусов при изменении скорости охлаждения в несколько раз. Однако, если проводить исследование при больших скоростях, то можно получать различный вид кривых с максимумами свойства — температура [1]. Обычно выбирают скорости нагрева или охлаждения до 1 град/мин. Существенным также является термообработка исследуемых образцов, без которой практически нельзя получить надежный экспериментальный материал. Термообработка ведется при температурах выше T_c примерно градусов на 10—20°C в течение длительного времени (до 10 часов) и преследует цель снять механические напряжения в образце.

Для определения температур стеклования используются различные методы [2, 3, 4]. Однако различные методы чувствительны к разным видам движения макромолекул, и естественно ожидать, что T_c , определенная различными методами, вовсе не должна совпадать. В литературе по этому поводу имеются противоречивые высказывания. В некоторых работах четко указывается о несовпадении T_c , определенной различными методами [2, 3], в других по этому поводу либо нет высказываний, либо утверждается, что все методы регистрируют один и тот же факт — сегментальное тепловое движение и поэтому темпера-

туры стеклования должны быть совпадающими [4]. Но такая точка зрения может привести к весьма неприятному последствию при выборе полимеров для инженерных целей. Действительно, если мы имеем полимер с достаточно гибкими цепями, то весьма возможно различие T_c определенной разными методами, будет лежать в узком температурном интервале; если же мы будем иметь полимер, содержащий громоздкие элементы, то различие T_c определенных разными методами, может доходить до 20—30°C и больше [5]. Неучет этого эффекта весьма нежелателен.

В табл. 1 приведен список некоторых методов, применяющихся для определения температур стеклования и делается попытка показать, почему принципиально нельзя считать все методы равнозначными. При сравнении диэлектрических и механических (динамических)

Т а б л и ц а 1

Список некоторых методов для определения температур стеклования полимеров

№ п. п.	Название метода	Название исследуемой характеристики в температурном ходе	Какой физический процесс фиксирует данный метод
1	Динамический (широкий частотный метод)	Затухание	Вращательное движение цепей с боковыми радикалами
2	Диэлектрический метод	Тангенс угла диэлектрических потерь	Поляризация полярных группировок, радикалов
3	Дилатометрический	Температурный коэффициент линейного расширения	Ангармонические колебания и увеличение свободного объема
4	Калориметрический	Теплоемкость	Увеличение количества тепла, необходимого для увеличения средней энергии тепловых колебаний
5	Механический	Модуль упругости	Деформацию

свойств полимеров в температурночастотном ходе напрашивается аналогия. Общим является релаксационные процессы, т. е. некоторая ограниченность подвижности молекулярных цепей и, следовательно, наличие либо угла сдвига фаз между поляризацией и напряжением (диэлектрическая релаксация), либо между деформацией и приложенным механическим напряжением (механическое затухание). Вследствие указанного на кривых $\text{tg}\delta = \varphi (t^\circ\text{C})$ появляются области релаксации с максимумами. Причем, максимум диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) расположен при более высоких температурах, чем максимум коэффициента затухания (α).

Для иллюстрации сказанного на рис. 1 показана температурная зависимость $\text{tg}\delta$ и α для поливинилацетата при частоте, равной $2 \cdot 10^6$ гц [6]. Наличие потерь свидетельствует о поглощении энергии полимером, причем, максимальное поглощение наблюдается в области повышенных температур рис. 1. Однако между этими двумя процессами существует и более глубокое различие, а именно: в механическом поле при распространении звуковой волны происходит ослабление — затухание ультразвуковых колебаний. Вязкость среды, теплопроводность и рассеивание энергии ультразвука на неоднородностях структуры полимера обуславливают поглощение энергии ультразвуковых

колебаний. В интервале размягчения полимер переходит в высокоэластическое состояние и наблюдается вращательное движение сегментов вокруг связей, соединяющих их в единую цепочку. Затухание в интервале размягчения велико [7].

Следовательно, сегментальное тепловое движение начинает оказывать влияние на процесс распространения звуковой волны сразу же с момента перехода полимера в высокоэластическое состояние, электрическое поле оказывает влияние главным образом на полярные группы, ориентируя их. Поэтому дипольным группировкам приходится преодолевать силы диполь-дипольного взаимодействия и для реализации поляризованного состояния необходимо, чтобы структура полимера была более «рыхлой». Вот почему при одинаковых частотах максимум диэлектрических потерь лежит в области более высоких температур и форма кривой потерь более широкая, чем аналогичные свойства в случае механических потерь. Из сказанного следует, что диэлектрический метод обладает некоторой избирательностью и поэтому не будет давать истинного значения температуры стеклования.

Естественно сделать предположение, что термические методы будут давать наиболее верную информацию о T_c . Действительно, температурный коэффициент линейного расширения ($T_{ка}$) стеклообразного полимера обусловлен ангармоническими колебаниями атомов (внутримолекулярные средние расстояния между атомами) при переходе полимера в высокоэластическое состояние $T_{ка}$ значительно увеличивается, что, вероятно, может быть объяснено увеличением теплоемкости полимера. Причем вначале перехода идет непрерывное увеличение $T_{ка}$ и после перехода устанавливается его постоянное значение (рис. 2).

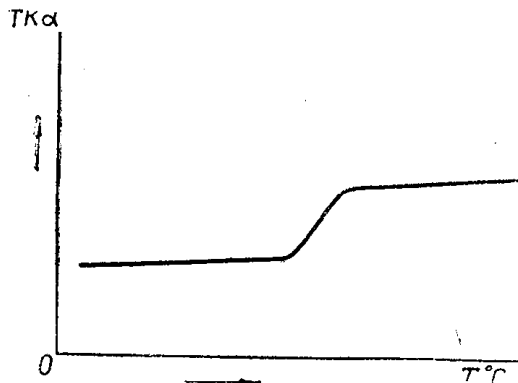


Рис. 2. Качественная зависимость температурного коэффициента линейного расширения ($T_{ка}$) от температуры

температуру стеклования предлагают определять как начало температуры перехода, т. е. в момент начала сегментального движения.

Аналогично обстоит вопрос и с теплоемкостью, которая связана с количеством тепла, необходимого для увеличения средней энергии тепловых колебаний. Возрастание теплоемкости аморфного полимера в области перехода обусловлено постепенным его размягчением.

Таким образом, в стеклообразном состоянии полимера теплоемкость всегда меньше, чем в высокоэластическом состоянии (рис. 3). Средняя температура области резкого изменения теплоемкости может быть принята за температуру стеклования. Из изложенного следует,

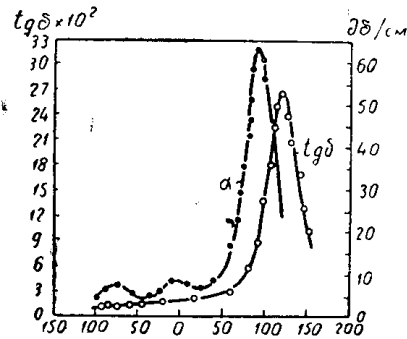


Рис. 1. Зависимость коэффициента затухания (α) и $\text{tg}\delta$ в температурном ходе для поливинилацетата [6]

Считается, что температурный интервал перехода лежит в области 15—20°C. Среднюю температуру области перехода принимают за T_c , иногда

что термические методы дают возможность фиксировать сегментальное движение в полимере, при этом образец не испытывает практически никакой деформации, а скорости нагрева могут находиться в пределах $1 \div 3$ град/мин, что

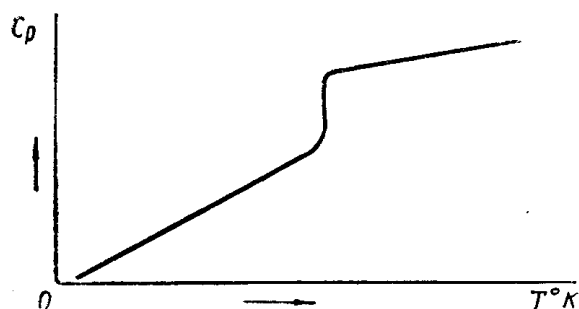


Рис. 3. Качественная зависимость C_p в температурном ходе

вполне достаточно для установления равновесного состояния структуры полимера. Сказанное относится и к методу ДТА.

Применение механических методов для определения T_c в температурном ходе связано до точки перегиба с упругой деформацией; в переходной области, время необходимое для развития и релаксации высокоэластической деформации того же порядка, что и время измерения.

Поэтому определяемые характеристики (модули упругости) отвечают значениям, полученным в результате еще не установившегося процесса деформации [1]. При этом методе определения T_c часто получаются завышенными (табл. 2). Таблица взята из работы [3].

При сопоставлении приведенного материала можно сделать вывод о необходимости стандартизации метода определения температур стек-

Таблица 2

Сравнение температур стеклования, определенных различными методами

Название полимера	T_c°	Название метода
Полистирол	81	Дилатометрический
Полистирол	100	Механический
Поливиниловый спирт	85	Калориметрический (теплоемкость)
Поливиниловый спирт	130	Механический
Полиизобутилен	-74	Калориметрический
Полиизобутилен	-75	Механический

лования и термообработки образцов, ибо для инженерного применения полимеров трудно пользоваться тем разнообразием абсолютных величин T_c , которые приводятся в литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко. Аморфные вещества. Изд. АН СССР, 1952.
2. Конструкционные свойства пластмасс под ред. Э. Бара, изд. «Химия», 1967.
3. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, 1963.
4. С. П. Колесов, ВМС, т. VIII, № 4, 1966.
5. Р. М. Кессених, А. В. Петров. ВМС, т. XI Б, № 7, 1969.
6. Р. Х. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров, изд. «Химия», стр. 650, 1965.
7. И. Г. Михайлов и др. Основы молекулярной акустики. Изд. «Наука», стр. 448, 1965.